

SEPARATION MEMBRANE AND METHOD

Patent Number: JP4334531
Publication date: 1992-11-20
Inventor(s): YAMAGUCHI TAKEHISA; others: 03
Applicant(s): TONEN CHEM CORP
Requested Patent: ☐ JP4334531
Application Number: JP19910133517 19910509
Priority Number(s):
IPC Classification: B01D71/40; B01D61/02; B01D61/36; B01D71/26
EC Classification:
Equivalents: JP3092864B2

Abstract

PURPOSE: To separate various liquids or a vapor mixture with high selectivity.
CONSTITUTION: The plasma graft polymerization of two or more kinds of monomers different in solubility is performed onto a polyethylene microporous membrane to form a separation membrane wherein the 5 of the microporous membrane 4 are substantially filled with the graft copolymer 6. The compounding ratio of the aforementioned monomers is selected so that the liquid or vapor to be separated in a liquid mixture becomes a good solvent to the graft copolymer and the other one becomes a poor solvent.

Data supplied from the esp@cenet database - I2

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平4-334531

(43) 公開日 平成4年(1992)11月20日

(51) Int. Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
B 0 1 D	71/40	8822-4D		
	61/02			
	61/36			
	71/26	8822-4D		

審査請求 未請求 請求項の数 6 (全 8 頁)

(21) 出願番号 特願平3-133517

(22) 出願日 平成3年(1991)5月9日

特許法第30条第1項適用申請有り 平成3年3月11日、
社団法人化学工学会発行の「化学工学会第56年会研究発表講演要旨集」に発表

(71) 出願人 000221627

東燃化学株式会社

東京都中央区築地4丁目1番1号

(72) 発明者 山口 猛央

埼玉県越谷市大里40-1 パークハイツ越谷545

(72) 発明者 都留 稔了

東京都文京区千駄木3-45-13

(72) 発明者 中尾 真一

東京都国分寺市泉町1-2-12-305

(72) 発明者 木村 尚史

東京都練馬区石神井台1-19-9

(74) 代理人 井理士 高石 橘馬

(54) 【発明の名称】 分離用膜及び分離方法

(57) 【要約】

【目的】 種々の液体又は蒸気混合物に対して、高い選択性をもって分離を行うことができる分離膜及び分離方法を提供することである。

【構成】 ポリエチレン微多孔膜に対し、溶解性が異なる複数種のモノマーを用いてプラズマグラフト重合を行い、この微多孔膜の細孔をグラフト共重合体により実質的に充填した分離膜であって、前記モノマーの配合割合は、混合液体中の分離すべき液体又は蒸気が生成したグラフト共重合体に対して良溶媒となるとともに、その他のものが貧溶媒となるように選定されている。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 ポリエチレン微多孔膜において、溶解性が異なる複数種のモノマーを用いてプラズマグラフト重合を行い、前記微多孔膜の細孔を、生成したグラフト共重合体により実質的に満たしてなり、前記モノマーの配合割合は、混合液体中の分離すべき液体又は蒸気が、生成したグラフト共重合体に対して良溶媒となるとともに、その他のものが貧溶媒となるように選定されていることを特徴とする混合液体又は蒸気分離用膜。

【請求項2】 請求項1に記載の分離用膜において、前記溶解性が溶解度パラメータ又は χ パラメータで表されることを特徴とする混合液体又は蒸気分離用膜。

【請求項3】 請求項2に記載の分離用膜において、前記溶解度パラメータがハンセンパラメータで表されることを特徴とする混合液体又は蒸気分離用膜。

【請求項4】 請求項1乃至3のいずれかに記載の分離用膜において、前記グラフト共重合体が、(a) アクリル酸、メタクリル酸又はそれらのエステル、及び(b) アクリルアミド又はその誘導体の二種類のアクリル系モノマーのグラフト共重合体であることを特徴とする混合液体又は蒸気分離用膜。

【請求項5】 請求項4に記載の分離用膜において、前記アクリル系モノマーの(a)種がアクリル酸メチルであり、(b)種がアクリルアミドであることを特徴とする混合液体又は蒸気分離用膜。

【請求項6】 パーベイパレーション法、逆浸透法、又はエバポミエーション法により、混合液体又は蒸気から特定の液体又は蒸気を選択的に分離する方法において、ポリエチレン微多孔膜に、溶解性が異なる複数種のモノマーを用いたプラズマグラフト重合を行うことにより前記微多孔膜の細孔をグラフト共重合体により実質的に満たしてなる分離用膜を用い、その際、前記モノマーの配合割合を、混合液体又は蒸気中の特定の液体又は蒸気が、生成したグラフト共重合体に対して良溶媒となるとともに、その他のものが貧溶媒となるように選定することを特徴とする液体又は蒸気混合物の分離方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は液-液混合物、液-気混合物、気-気混合物の分離膜及び分離方法に関し、特にアクリル共重合体と溶解性の大きな液体（又は蒸気）を、アクリル共重合体と溶解性の小さな液体（又は蒸気）から分離するのに好適に使用できる分離膜、及びその分離膜を用いた分離方法に関する。

【0002】

【従来の技術及び発明が解決しようとする課題】 細孔を有する膜を用いて種々の混合物を分離する膜分離法は、近年益々さかんになり、その技術は様々な分野で応用されつつある。また膜分離法における分離対象物も固体-液体混合物のみならず、液体-液体、気体-気体、気体

-液体混合物と広い範囲にわたり、種々の混合物に対する分離膜及び分離技術の開発に関心が集まっている。

【0003】 膜分離法による有機溶媒等の分離も注目されている分野の一つであり、従来簡単な方法では分離できなかった混合物（例えば、沸点が近接していて蒸留による分離が困難な混合物、共沸混合物、熱に弱い物質を含む混合物等）を分離又は濃縮する方法として研究されている。有機溶媒の混合物の膜分離法にはパーベイパレーション法、逆浸透法、及びエバポミエーション法（蒸気透過法）が好適である。

【0004】 ところでパーベイパレーション法、逆浸透法やエバポミエーション法を含めた膜分離法における分離の精度、及び効率は、膜自体の性能に依存するので、分離選択性に優れた膜を開発することが重要である。

【0005】 優れた分離膜とするには、基本的に、分離する化合物との親和性を選択的に高める必要がある。しかしながら、分離膜全体を目的成分に親和性のある材質とすれば、分離膜が膨潤してしまい、可塑化効果により高い分離選択性が得られなくなる。また分離膜の機械的強度や耐久性の低下の問題も起きる。

【0006】 そこで、有機溶媒中で膨潤しない材料からなる微多孔膜を基材として用い、この膜の細孔を実質的にポリマーで埋めた構造の複合膜からなる分離膜の開発が行われている。ここで細孔を埋めるポリマーは、分離対象物に良好な親和性を有するものであり、膜全体としては膨潤を抑制しつつ、特定成分のみをポリマーで埋めた細孔を通して分離する。

【0007】 この種の分離膜として、本出願人は先に、ポリエチレン微多孔膜にアクリル系モノマーをプラズマ重合し、細孔をアクリルグラフト重合体により実質的に充填した分離膜について特許出願をした（特願平1-234488号）。この分離膜は、たとえばベンゼン/シクロヘキサン混合物からベンゼンを高い選択性をもって良好に分離することができる。

【0008】 しかしながら、上記の分離膜では、細孔内を充填するものが単独モノマーのグラフト重合体のため、分離できる液体の組み合わせに限界があり、グラフト重合体との溶解性が類似した液体同士の混合物に対して良好な分離を行うことは難しい。従って、種々の液体混合物の分離に幅広く用いることができるような、溶解性の制御可能な分離膜の開発が望まれていた。

【0009】 したがって本発明の目的は、種々の液体又は蒸気混合物に対して、高い選択性をもって分離を行うことができる分離膜を提供することである。また、本発明のもう1つの目的は、種々の液体又は蒸気混合物に対して、高い選択性で目的の液体又は蒸気を分離することができる方法を提供することである。

【0010】

【課題を解決するための手段】 上記目的に鑑み鋭意研究の結果、本発明者は、ポリエチレンの微多孔膜を用い、

この膜の表面に溶解性の異なる複数種のモノマーを用いたプラズマグラフト重合を行うことにより、細孔をグラフト共重合体で実質的に満たした分離膜とし、かつモノマーの配合割合を分離すべき液体の種類に応じて調整すれば、グラフト共重合体に溶解性を有する有機溶媒を選択的に透過分離することができることを発見し、本発明を完成した。

【0011】すなわち、所望の混合液体又は蒸気を選択的に分離できる本発明の分離用膜は、ポリエチレン微多孔膜上に、溶解性が異なる複数種のモノマーを用いてプラズマグラフト重合を行い、前記微多孔膜の細孔を、生成したグラフト共重合体により実質的に満たしてなるもので、前記モノマーの配合割合は、混合液体中の分離すべき液体又は蒸気が、生成したグラフト共重合体に対して良溶媒となるとともに、その他のものが貧溶媒となるように選定されていることを特徴とする。

【0012】また、パーベイレーション法、逆浸透法又はエバポミエーション法により、混合液体又は蒸気から特定の液体又は蒸気を選択的に分離する本発明の方法は、ポリエチレン微多孔膜に、溶解性が異なる複数種のモノマーを用いたプラズマグラフト重合を行うことにより前記微多孔膜の細孔をグラフト共重合体により実質的に満たしてなる分離用膜を用い、その際、前記モノマーの配合割合を、混合液体又は蒸気中の特定の液体又は蒸気が、生成したグラフト共重合体に対して良溶媒となるとともに、その他のものが貧溶媒となるように選定することを特徴とする。

【0013】以下本発明を詳細に説明する。まず本発明の混合液体又は蒸気分離用膜（以下簡単のために分離膜と呼ぶ）について説明する。

【0014】本発明の分離膜はポリエチレン微多孔膜を基材とする。ポリエチレン微多孔膜としては、超高分子量ポリエチレン、高密度ポリエチレンからなるものを用いることができるが、強度の観点から超高分子量ポリエチレンからなるものを用いるのがよい。

【0015】ポリエチレン微多孔膜の空孔率は好ましくは30～95%、より好ましくは50～90%の範囲である。空孔率が30%未満では分離目的物の透過性が不十分となり、一方95%を超えると膜の機械的強度が小さくなり実用性に劣る。

【0016】また、平均孔径は0.005～1 μ mの範囲内にあるのがよい。平均孔径が0.005 μ m未満であると、分離の目的物の透過性が不十分となり、また平均孔径が1 μ mを超えると分離性能が低下する。

【0017】さらに、破断強度は200kg/cm²以上とするのがよい。破断強度を200kg/cm²以上とすることで、アクリルグラフト共重合体に溶媒が溶解した際の膨潤に対する耐変形性が十分となる。

【0018】なお、ポリエチレン微多孔膜の厚さは好ましくは0.1～50 μ m、より好ましくは0.2～25 μ mであ

る。厚さが0.1 μ m未満では膜の機械的強度が小さく、実用に供することが難しい。一方50 μ mを超える場合は、厚すぎて透過性能を低下させ、好ましくない。

【0019】超高分子量ポリエチレンは、エチレンの単独重合体またはエチレンと10モル%以下の α -オレフィンとの共重合体からなる結晶性の線状超高分子量ポリエチレンであり、その分子量は、重量平均分子量が 5×10^5 以上、好ましくは $1 \times 10^6 \sim 1 \times 10^7$ である。超高分子量ポリエチレンの重量平均分子量は得られる分離膜の機械的強度に影響する。重量平均分子量が 5×10^5 未満では極薄で高強度の分離膜が得られない。一方、重量平均分子量の上限は特に限定されないが、重量平均分子量が 1×10^7 を超えると延伸加工による薄膜化が難しいので好ましくない。

【0020】超高分子量ポリエチレン微多孔膜の場合、超高分子量ポリエチレンに、他の比較的低分子量のポリエチレンを配合したものを用いることができる。この場合、重量平均分子量が 7×10^6 以上の超高分子量ポリエチレンを1重量%以上含有し、重量平均分子量/数平均分子量が10～300のポリエチレン組成物からなるものが好ましい。

【0021】上記ポリエチレン組成物の重量平均分子量/数平均分子量は、10～300、好ましくは12～250である。重量平均分子量/数平均分子量が10未満では、平均分子鎖長が大きく、溶解時の分子鎖同士の絡み合い密度が高くなるため、高濃度溶液の調製が困難である。また300を超えると、延伸時に低分子量成分の破断が起こり膜全体の強度が低下する。

【0022】なお、重量平均分子量/数平均分子量は、分子量分布の尺度として用いられるものであり、この分子量の比が大きくなるほど分子量分布の幅は拡大する。すなわち重量平均分子量の異なるポリエチレンからなる組成物においては、組成物の分子量の比が大きいほど、配合するポリエチレンの重量平均分子量の差が大きく、また小さいほど重量平均分子量の差が小さいことを示している。

【0023】この超高分子量ポリエチレンのポリエチレン組成物中における含有量は、ポリエチレン組成物全体を100重量%として、1重量%以上である。超高分子量ポリエチレンの含有量が1重量%未満では、延伸性の向上に寄与する超高分子量ポリエチレンの分子鎖の絡み合いがほとんど形成されず、高強度の微多孔膜を得ることができない。一方、上限は特に限定的ではないが、90重量%を超えると、目的とするポリエチレン溶液の高濃度化の達成が困難となる。

【0024】またポリエチレン組成物中の超高分子量ポリエチレン以外のポリエチレンは、重量平均分子量が、 7×10^5 未満のものであるが、分子量の下限としては 1×10^4 以上のものが好ましい。重量平均分子量が 1×10^4 未満のポリエチレンを用いると、延伸時に破断が起こ

りやすく、目的の微多孔膜が得られないので好ましくない。特に重量平均分子量が 1×10^5 以上 7×10^5 未満のポリエチレンを超高分子量ポリエチレンに配合するのが好ましい。

【0025】このようなポリエチレンとしては、前述の超高分子量ポリエチレンと同種のものが挙げられるが、特に高密度ポリエチレンが好ましい。

【0026】なお、上記したポリエチレン微多孔膜には、必要に応じて、酸化防止剤、紫外線吸収剤、滑剤、アンチブロッキング剤、顔料、染料、無機充填剤などの各種添加剤を、本発明の目的を損なわない範囲で添加することができる。

【0027】ここで、超高分子量ポリエチレン微多孔膜の製造方法について説明する。まず超高分子量ポリエチレン単独からなる微多孔膜の場合は、例えば特開昭60-242035号に記載の方法で製造することができる。

【0028】次に、超高分子量ポリエチレンに比較的低分子量のポリエチレンを配合してなるポリエチレン組成物からなる微多孔膜の場合、以下の方法により製造することができる。

【0029】まず、上述のポリエチレン組成物を溶媒に加熱溶解することにより、高濃度溶液を調製する。この溶媒としては、ポリエチレン組成物を十分に溶解できるものであれば特に限定されず、上記特開昭60-242035号に記載のものと同じでよい。加熱溶解は、ポリエチレン組成物が溶媒中で完全に溶解する温度で攪拌しながら行う。その温度は使用する重合体及び溶媒により異なるが、 $140 \sim 250$ ℃の範囲が好ましい。また、ポリエチレン組成物溶液の濃度は、 $10 \sim 50$ 重量%、好ましくは $10 \sim 40$ 重量%である。

【0030】次にこのポリエチレン組成物の加熱溶液をダイスから押し出して成形する。ダイスは、通常長方形の口金形状をしたシートダイスが用いられるが、2重円筒状の中空系ダイス、インフレーションダイス等も用いることができる。シートダイスを用いた場合のダイスギャップは通常 $0.1 \sim 5$ mmであり、押し出し成形時には $140 \sim 250$ ℃に加熱される。この際押し出し速度は、通常 $20 \sim 30$ cm/分乃至 $2 \sim 3$ m/分である。

【0031】このようにしてダイスから押し出された溶液は、冷却することによりゲル状物に成形される。冷却は少なくともゲル化温度以下までは 50 ℃/分以上の速度で行うのが好ましい。

【0032】次に、このゲル状成形物を延伸する。延伸は、ゲル状成形物を加熱し、上記と同様に、通常のテンター法、ロール法、インフレーション法、圧延法もしくはこれらの方法の組合せによって所定の倍率で行う。2軸延伸が好ましく、縦横同時延伸または逐次延伸のいずれでもよいが、特に同時2軸延伸が好ましい。

【0033】延伸温度は、ポリエチレン組成物の融点+ 10 ℃以下、好ましくは結晶分散温度から結晶融点未満の

範囲である。例えば、 $90 \sim 140$ ℃、より好ましくは、 $100 \sim 130$ ℃の範囲である。

【0034】本発明の分離膜では、上述したポリエチレン微多孔膜の少なくとも細孔内表面に、複数種のモノマーからなるグラフト共重合体が形成されており、このグラフト共重合体が実質的に細孔を満たした構造を有する。モノマーのグラフト重合は、後述するようにプラズマグラフト重合法により行なう。

【0035】グラフト共重合体を形成するために、混合液体中の各液体成分に対して溶解性の異なる（後述する溶解度パラメータ又は χ パラメータの異なる）複数種のモノマーを用いるが、実用的には二種類のモノマーを用いればよい。

【0036】モノマーとしては、アクリル酸、アクリル酸メチルグリシジルアクリレート、アクリル酸エチル、アクリル酸ブチル、メチルメタクリレート、2-ジメチルアミノエチルメタクリレート、2-ジエチルアミノエチルメタクリレート、2-ジメチルアミノエチルアクリレート、2-ジエチルアミノエチルアクリレート、2-ビニルピリジン、スチレン、アクリロニトリル、アクリルアミド等が挙げられ、この中から二種類、又はそれ以上選択して用いることができる。あるいは、上記したモノマーと、アクリルアミン、アリルアルコール、ジアリルアミン、ジアリルマレート、アリルグリシジリエーテル、ビニルアセテート、N-ビニル-2-ピロリドン、エチルビニルエーテル、メチルビニルケトン、ジビニルベンゼン、2-ヒドロキシエチルアクリレート、エチレングリコールジメタクリレート、2-ヒドロキシエチルメタクリレート、2-ヒドロキシプロピルメタクリレート、無水マレイン酸等とを組み合わせ用いることができる。

【0037】上記したモノマーから二種類のアクリル系モノマーを選択して用いる場合、(a)アクリル酸、メタクリル酸、又はこれらのエステルからなるモノマー種と、(b)アクリルアミド又はその誘導体からなるモノマー種を用いることができる。この場合、(a)モノマーはアセトン、ベンゼンなどの溶解性が高く、(b)モノマーは水などの溶解性が高いものである。特に(a)種としてはアクリル酸エステル、より好ましくはアクリル酸メチルを用い、(b)種としてはアクリルアミドを用いる。

【0038】上記した(a)と(b)の二種類のアクリル系モノマーは、分離対象物によりその配合量（グラフト共重合体中の(a)種と(b)種モノマーの比率）を適宜選択する。具体的には、以下に述べる溶解性を表す溶解度パラメータの一つであるハンセンパラメータを考慮に入れて、(a)種と(b)種の配合割合を決定するのがよい。

【0039】溶解性は、溶解度パラメータ又は χ パラメータで表すことができる。溶解度パラメータを無極性相互作用による効果 δ_d と、分極力による効果 δ_p と、水素結合による効果 δ_h との三つの成分に分けて三次元的

に表したパラメータをハンセンパラメータという。また、 χ パラメータは、高分子と溶媒間の相互作用パラメータであり、相互作用エントロピー効果と混合熱効果の和として与えられる。

【0040】ハンセンパラメータについては、多くの溶媒についてその値が調べられている(C. M. Hansen, et al., "Encyclopedia of Chemical Technology", N.Y., p. 889, 1971)。また、ある特定のポリマーに対して溶*

$$\Delta = (\delta_{d1} - \delta_{d2})^2 + (\delta_{p1} - \delta_{p2})^2 + (\delta_{h1} - \delta_{h2})^2$$

(ここで δ_{d1} 、 δ_{p1} 、 δ_{h1} はポリマー1のハンセンパラメータ、 δ_{d2} 、 δ_{p2} 、 δ_{h2} は溶媒2のハンセンパラメータである)。なお、ポリマー1のハンセンパラメータは、上述の通り経験的に求められるものである。この距離 r が一定の値よりも小さい場合、このポリマーに対して良溶媒とみなすことができる。そこで、ある特定のポリマーに対して、種々の溶媒のハンセンパラメータをプロットし、かつ、それぞれが良溶媒か貧溶媒かの区別をすると、良溶媒により囲まれる領域がほぼ球形をなすことがわかる。すなわち、この仮想的な球(中心(δ_{d1} 、 δ_{p1} 、 δ_{h1})で半径 r)の内部にそのハンセンパラメータが入る溶媒はポリマーに対して高い溶解性を有し、この球外にハンセンパラメータがくる溶媒はポリマーに対してそれほど良好な溶解性を示さないことになる。なお、良溶媒と貧溶媒の区別をするために、収着試験により得られる値 S (膨潤時の膜の単位体積中に占める液(溶媒)体積の割合)を用いることができる。

【0041】異なるハンセンパラメータを有するモノマーを複数種組み合わせさせて共重合すると、得られる共重合体のハンセンパラメータは、配合したモノマーの割合に応じて変化する。本発明では、グラフト共重合体を形成する複数のモノマーの配合量を、分離対象物(有機溶媒等の液体)のハンセンパラメータに合わせて調節する。以下に、(a)アクリル酸メチルと(b)アクリルアミドの二種類のアクリル系モノマーを用いる場合を例にとり、アクリルグラフト共重合体の種々の溶媒に対する親和性について説明する。なお、ハンセンパラメータのうち、 δ_d は多くの溶媒に対して変化量が小さいので、 δ_d 、 δ_p の二次元座標により説明する。

【0042】ポリアクリル酸メチルに固有なパラメータ(円1の中心の座標に対応)は、図1に示す座標 δ_d 、 δ_p において横軸近く(9, 5)に存在する。これに対して、ポリアクリルアミド(親水性で、ほとんどの有機溶媒には溶解しない)のハンセンパラメータをプロットしてなる円3は水の近くに位置する。また、アクリル酸メチルとアクリルアミドを配合してなる共重合体のハンセンパラメータがなす円2は、円1と円3の間に位置する。

【0043】たとえば、分離膜としてポリアクリル酸メチル(ホモポリマー)を細孔に有するもの(図1の円1に対応)を用いた場合は、円1の内部にハンセンパラメ

*解性の高い溶媒(良溶媒)及び貧溶媒のハンセンパラメータを、 δ_d 、 δ_p 、 δ_h のなす三次元空間座標にプロットすると、良溶媒のハンセンパラメータ(δ_d 、 δ_p 、 δ_h)は、ある大きさの球内に位置することが経験的にわかる。ここで、あるポリマー1と溶媒2を考えた場合、三次元空間座標上における両者の距離 r は、下記式により求められる Δ の平方根である。

ータを有する溶媒(例えばアセトン)と、円1の外部にハンセンパラメータを有する溶媒(例えばメタノール)との混合物からアセトンを分離することはできるが、アセトンと、円1の内部にハンセンパラメータを有するもう一つの溶媒(例えばベンゼン)との混合物からアセトンを分離することは困難である。

【0044】一方、分離膜としてポリアクリルアミド(ホモポリマー)を細孔に有するもの(図1の円3に対応)を用いた場合、例えば水とメタノールとの分離は可能であるが、円3の内部に共にハンセンパラメータを有する二種の溶媒を分離することは困難である。

【0045】そこで、本発明では、混合溶媒中の各溶媒のハンセンパラメータを考慮し、分離対象の溶媒の有するハンセンパラメータのみが図1に示す円(球)内に入るように、アクリル酸メチルとアクリルアミドとの配合割合を設定して、アクリルグラフト共重合体を形成する。たとえばメタノールとイソプロピルアルコールとを分離しようとする、共重合体がなす円が円2よりやや上方にいくように、アクリル酸メチルとアクリルアミドの配合割合を変える。

【0046】図1からわかるように、グラフト共重合体がアクリル酸メチルを多く含む場合(円1に近い部分)、分離膜はアセトンなどの分離に適しているが、グラフト共重合体がアクリルアミドを多く含むようになるにつれて、アルコール等の溶媒を選択的に分離するのに適するようになる。さらにアクリルアミドが多くなると、水との分離性が良好となる。このようにグラフト共重合体中のアクリルアミドの割合を変えることにより、分離しえる溶媒の組み合わせが変化する。

【0047】上述のアクリル酸メチルとアクリルアミドの二種類のアクリル系モノマーを例に説明したように、分離対象物に合うようにグラフト共重合体を形成すれば、種々の液体混合物に対して良好な分離を行うことができるようになる。ここで分離膜は、微細孔を充填しているグラフト共重合体に溶解性のある液体のみを選択的に透過させるが、膜全体としてみるとその膨潤は抑えられ、膜の変形もなく、膜強度の低下は生じない。

【0048】本発明では、上述の通り微多孔膜の細孔内表面にグラフト共重合体を形成させるが、これにはプラズマグラフト重合法を用いる。プラズマグラフト重合法では、超高分子量ポリエチレン製微多孔膜にプラズマを

照射して、ラジカルを生成させた後に、複数種のモノマーを微多孔膜に接触させグラフト重合する。

【0049】プラズマグラフト重合としては、気相重合法及び液相重合法があるが、モノマーをグラフト重合させるには液相重合法が好ましい。なお、この液相重合法では、複数種のアクリル系モノマーの混合液を同時に、あるいは各々順次に接触させることにより実施することができる。

【0050】グラフト重合されるモノマーでなく、基材となる微多孔膜にラジカルを生成してグラフト重合することにより、細孔内表面にまでモノマーをグラフト重合することができる。またその際生成したホモポリマーは溶媒により洗い流すのがよい。なお超高分子量ポリエチレン微多孔膜の細孔内表面以外の表面にもグラフト共重合体が生成されるが、極力少なくすることが望ましい。

【0051】図2は、ポリエチレン微多孔膜4にモノマーをプラズマグラフト重合して、本発明の分離膜とする工程を概念的に示す部分断面斜視図である。(a)に示すように、ポリエチレン微多孔膜4は、膜を貫通する細孔5を多数有している。この微多孔膜にプラズマグラフト重合を行い、複数のモノマーをその表面にグラフト重合させる。図2においては、(b)に示すようにグラフト共重合した共重合体6は、微多孔膜の膜表面部のみならず、細孔内表面にも形成され、細孔がグラフト共重合体6により実質的に充填された膜の一態様を示している。なお、この図ではグラフト重合体3が微多孔膜4の両面に形成されているが、本発明はこれに限らず、ポリエチレン微多孔膜4の片面及び細孔内の一部分にまでグラフト共重合体6形成されていてもよい。

【0052】なおプラズマグラフト重合の過程で副生されたホモポリマーは、トルエン等の溶剤を用いて完全に洗い流し、グラフト重合体のみをポリエチレン微多孔膜の表面上（細孔内表面及び膜表面）に残す。

【0053】プラズマグラフト重合は、具体的には以下の工程からなる。

【0054】(a) 10^{-2} ~10mbarの圧力となるアルゴン、ヘリウム、窒素、空気等のガスの存在下で、通常周波数10~30MHz、出力1~1000Wで、1~1000秒のプラズマ処理を、微多孔膜に対して行う。

【0055】(b) プラズマ処理を施した微多孔膜を、複数のモノマーを必要に応じて、無機又は有機溶媒（ただし用いるモノマーのそれぞれの濃度は上述のハンセンパラメータを考慮して適宜決定する）に溶解又はけん濁させた溶液中、特に水溶液中に浸漬し、窒素ガス、アルゴンガス等をバブリングしながら、モノマーの組み合わせにより20~100℃で、1分~数日間グラフト重合反応を行う。

【0056】(c) 得られた微多孔膜をトルエン、キシレン等で1時間程度洗浄し、乾燥させる。

【0057】以上に示したプラズマグラフト重合法によ

り、微多孔膜の細孔をグラフト共重合体で実質的に閉塞した目的の分離膜を得ることができる。プラズマグラフト重合はポリエチレン微多孔膜の表面部だけで起こるので、膜基材を劣化させることはない。またグラフト共重合体は化学的に膜基材に結合しているため、経時変化を起こすこともない。

【0058】本発明の分離膜では、膜基材であるポリエチレン微多孔膜の細孔を、グラフト共重合体を実質的に充填していることが必要である。細孔を充填したグラフト共重合体が液体混合物の特定の成分を選択的に取り込み、それを膜の反対側まで透過させる。ポリエチレン微多孔膜の空孔率が高いので、細孔内のグラフト共重合体を透過する（分離される）物質の量も多くなり、効率のよい分離をすることができる。またポリエチレン微多孔膜によりグラフト共重合体の膨潤が抑えられるので、膜全体としての強度が低下することもない。

【0059】次に、上述した本発明の分離膜を用いた分離方法について説明する。

【0060】本発明の方法では、これまでに詳述した本発明の分離膜を用いて、パーベイレーション法、逆浸透法あるいはエバポミエーション法により有機溶媒混合物の分離を行う。本発明の方法におけるパーベイレーション法、逆浸透法あるいはエバポミエーション法は、本発明の分離膜を用いること以外は基本的には公知のパーベイレーション、逆浸透法あるいはエバポミエーション法と同様であり、本発明の分離膜を隔てて1次側に分離対象となる混合液体又は蒸気を供給し、2次側を低圧側とし、混合液体の成分を気体あるいは液体として2次側に取り出す。

【0061】本発明の分離方法での適用温度範囲は、通常0~120℃、好ましくは10~100℃とする。120℃を超える温度ではポリエチレン微多孔膜の耐熱性が不十分となって膜形状の保持に問題が生じ、また0℃未満では、分離対象物にもよるが、一般には単位膜面積、膜厚及び時間当たりの透過量が少なくなって好ましくない。

【0062】また本発明の分離方法に適用できる圧力範囲は、200 kg/cm² 以下、好ましくは100 kg/cm² 以下である。200 kg/cm² を超える圧力ではポリエチレン微多孔膜の形状保持が困難となる。

【0063】本発明の方法で分離できる液体混合物としては、水、脂肪族アルコール、アセトン等のケトン類、脂肪族炭化水素、ベンゼン、トルエン等の芳香族炭化水素、四塩化炭素等のハロゲン化炭化水素、シクロヘキサノール、テトラヒドロフラン、テトラヒドロフルフラール等の1種又は2種以上の混合物等が挙げられる。

【0064】

【実施例】本発明を以下の具体的実施例によりさらに詳細に説明する。

【0065】実施例1

重量平均分子量 2×10^6 、膜厚5 μ m、空孔率70%、

平均孔径 $0.02\mu\text{m}$ 、破断強度 $700\text{kg}/\text{cm}^2$ の超高分子量ポリエチレン微多孔膜（東燃化学（株）製：分面分子量20万）に、プラズマ発生装置（サムコ（株）製）を用いてプラズマを照射した。このときのプラズマ処理の条件を表1に示す。

【0066】

表1

高周波出力	:	10W
プラズマ照射時間	:	60秒
雰囲気	:	アルゴンガス
雰囲気圧	:	0.1mbar

【0067】次に、プラズマ処理を施した超高分子量ポリエチレン微多孔膜を、種々の比率のアクリル酸メチルとアクリルアミドとの混合モノマーの水溶液（混合モノマーの濃度5重量%）に混合割合により5～60分間浸漬した。なお浸漬時の水溶液の温度を 30°C とした。

【0068】浸漬後、超高分子量ポリエチレン微多孔膜をトルエン中で1昼夜洗浄し、室温で乾燥した。乾燥後に膜の重量を測定し、初期の膜重量からの変化によりグラフト重合量を測定し、重合量が約 $2\text{mg}/\text{cm}^2$ で一定になるようにした。

【0069】得られた膜はいずれも反応後透明となり、基材中の孔はグラフト共重合体で埋められていることが確認された。また、得られた共重合膜を透過型及び全反射型のフーリエ変換型IR法により分析し、膜全体の組成と表面組成との比較の結果、アクリル酸メチルとアクリルアミドが膜孔内で共重合していることを確認した。さらに、グラフト共重合体の組成を元素分析により評価した。

【0070】この分離膜を用いて、メタノール、イソプロパノール、アセトン、ベンゼン、四塩化炭素の五種類の溶媒について収着試験を行った。この試験では、 25°C の各有機溶媒に20時間以上浸漬し、膨潤した膜の重量と、浸漬前の乾燥重量との比較により、収着重量比（液体の重量（g）／膜重量（g））を求めた。結果を図3に示す。

【0071】なお、参考のために、上記の微多孔膜を用い、その膜の細孔にポリアクリルアミドホモポリマーを配置した分離膜及びポリアクリル酸メチルホモポリマーを配置した分離膜を作製した。

【0072】この二種の分離膜について、上記の方法と同様にして各溶媒に対する収着試験を行った。結果を図3に合わせて示す。

【0073】図3からわかるように、グラフト共重合体中のポリアクリルアミド成分が多くなるに従い、ベンゼン、四塩化炭素、アセトンの溶解性は減少する。また、メタノール、イソプロパノールの溶解性は、ポリアクリルアミド成分が40重量%付近で極大値を示した。これは、先に示した図1から得られる予測と一致している。

【0074】実施例2

実施例1と同様にして種々の組成のアクリル酸メチルとアクリルアミドとをグラフト共重合した複数の分離膜を作製した。

【0075】この膜を用いて、メタノール及びアセトン単成分によるパーベイパレーション透過実験を行った。なお、透過液（メタノール及びアセトン）の温度は 25°C とした。結果を図4に示す。

【0076】参考のために、ポリアクリル酸メチルホモポリマーにより細孔を閉塞した分離膜を用いて、上記の方法と同様にしてメタノール及びアセトン単成分によるパーベイパレーション透過実験を行った。結果を図4に合わせて示す。

【0077】図1から予測できたように、アクリルグラフト共重合体中のポリアクリルアミド成分が増加するに従い、アセトンの透過流速は減少した。また、メタノールはポリアクリルアミド成分が40重量%付近で極大値を示した。

【0078】以上からわかるように、本発明では、分離膜のグラフト共重合体の組成を変えることで幅広い液体混合物の分離に対応することができる。

【0079】

【発明の効果】本発明の分離膜は、基材としてポリエチレン微多孔膜を用いており、有機溶媒中に対して良好な耐膨潤性を有する。特にポリエチレンとして超高分子量ポリエチレンを用いた場合、分離膜は機械的強度及び耐久性に優れる。また、再現性の良好な分離を行うことができる。

【0080】本発明の分離膜において、アクリルグラフト共重合体は、微多孔膜の細孔内を実質的に閉塞しているため、パーベイパレーション法、逆浸透法、あるいはエバポミエーション法を用いることにより、共重合体と親和性のある液体を高い選択性をもって分離することができる。

【0081】本発明の方法では、混合液体中の成分のハンセンパラメータを考慮して共重合体の組成と分離対象物との親和性を予測することにより、共重合体の組成を所望に設定することができ、確実に選択性のよい分離ができる。

【0082】本発明による分離膜は、有機溶媒等の液体混合物のパーベイパレーション法、逆浸透法、あるいはエバポミエーション法による分離に好適に用いられる。

【図面の簡単な説明】

【図1】各種溶媒と共重合体との親和性の尺度を、ハンセンパラメータにより示すグラフであり、共重合体中の成分の変化と溶媒との親和性の変化の状況を示している。

【図2】ポリエチレン微多孔膜にモノマーをプラズマグラフト共重合する工程を概念的に示す部分断面斜視図であり、(a)はポリエチレン微多孔膜を示し、(b)はグラフト共重合体を有するポリエチレン微多孔膜を示す。

(8)

(8)

特開平4-334531

13

14

【図3】実施例1における溶媒の収着試験の結果を示すグラフである。

【図4】実施例2における溶媒の透過試験の結果を示すグラフである。

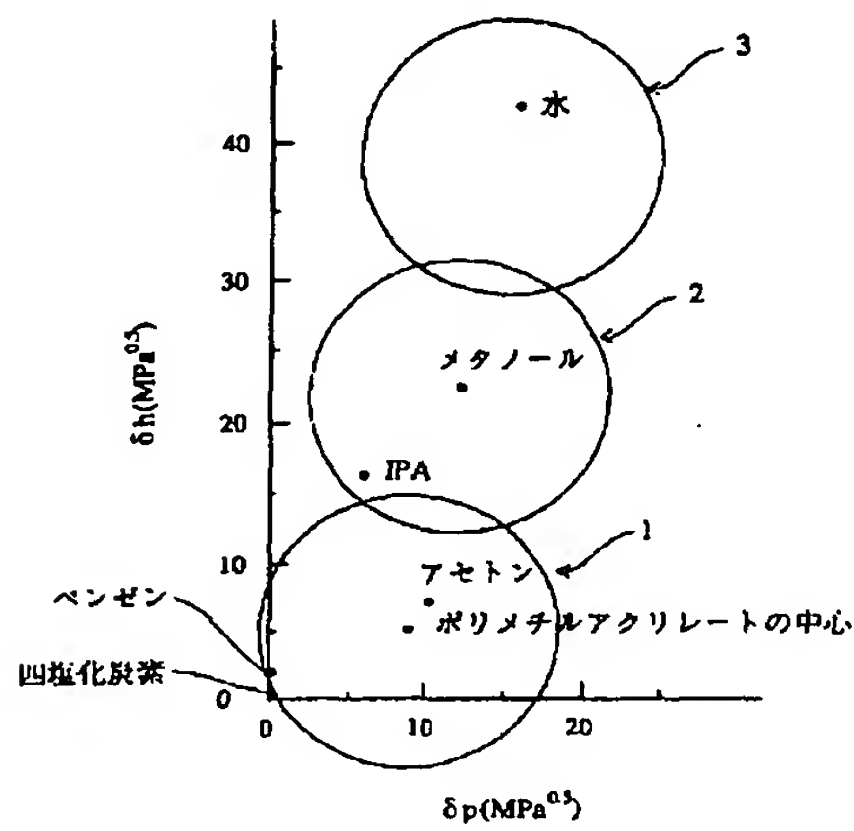
【符号の説明】

4・・・ポリエチレン微多孔膜

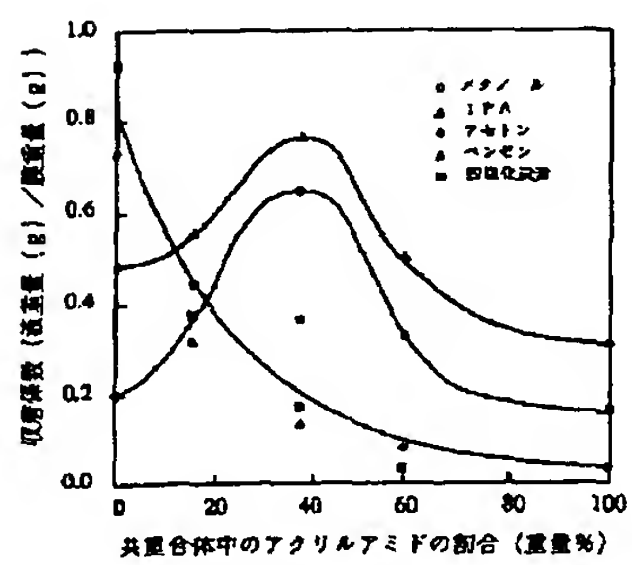
5・・・細孔

6・・・グラフト共重合体

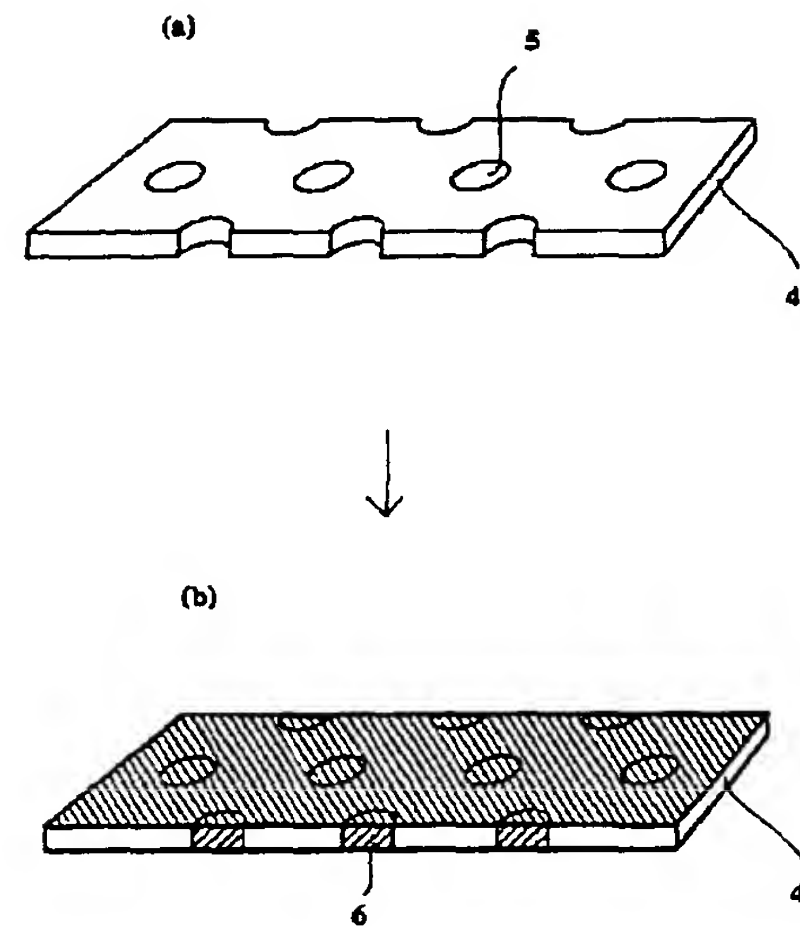
【図1】



【図3】



【図2】



【図4】

